

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. 7  
C08G 73/10

(11) 공개번호 특2001-0111272  
(43) 공개일자 2001년12월17일

(21) 출원번호	10-2001-7011619		
(22) 출원일자	2001년09월12일		
번역문 제출일자	2001년09월12일		
(86) 국제출원번호	PCT/US2000/06153	(87) 국제공개번호	WO 2000/53677
(86) 국제출원출원일자	2000년03월09일	(87) 국제공개일자	2000년09월14일

(81) 지정국                    국내특허 : 오스트레일리아, 브라질, 캐나다, 중국, 일본, 대한민국, 멕시코,  
                                 EP 유럽특허: 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프  
                                 랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

(30) 우선권주장            60/123,961                    1999년03월12일                    미국(US)  
                                 09/519,691                    2000년03월07일                    미국(US)

(71) 출원인                    비피 코포레이션 노쓰 아메리카 인코포레이티드  
                                 윌리스 엘. 올리버  
                                 미국 일리노이스 60601 시카고 메일 코드 2207에이 이스트 랜돌프 드라이브 200

(72) 발명자                    아일랜드다니엘제임스  
                                 미국62301일리노이주퀸시이스트타워로드3232  
                                 넬잔겔텐휴스  
                                 미국30130조지아주커밍블루스로드5215  
                                 케스케로버트지  
                                 미국30506조지아주게인스빌새들크릭트레일7555

(74) 대리인                    특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 수계 폴리아미드-아믹산 조성물

요약

폴리아미드-아믹산 및 트리아민의 조합물로 형성되는 제품의 수용액을 함유하는 수계 조성물, 바람직하게는 폴리아미드-아믹산이 트리멜리트산 할라이드 또는 그의 대응물 및 4,4'-메틸렌디아닐린을 포함하는 방향족 디아민으로부터 제조되는 조성물.

명세서

## 기술분야

본 출원은 1999 년 3 월 12 일자로 출원된 미국 임시 출원 번호 60/123,961 의 내용을 청구한다.

본 발명은 섬유, 금속 표면, 유리 표면 및 다른 물질을 코팅하고, 사이징 (sizing) 하기 위한 제형물을 제공하는 데에 유용한, 새로운 수계 방향족 폴리아미드-아믹산 조성물에 관한 것이다. 본 명세서에서 개시된, 수계 조성물을 함유하는 폴리아미드-아믹산 수지는 종래 기술의 아미드-아믹산 및 아미드-이미드 수지에 비해 높은 산가 (acid number) 를 가지며, 이는 개선된 용해성을 초래하며, 더 큰 화학적 반응성으로 인해 기재에 더 큰 접착성을 갖는 코팅을 제공한다. 본 발명의 수성 폴리아미드-아믹산 조성물은 종래 기술의 코팅 및 사이징 제형물과 달리 오직 극미량의 유기 용매만을 포함하며, 그러므로 에너지 비용 및 환경 요인이 중요한 고려사항이 되는 용도에 더욱 바람직하다.

## 배경기술

방향족 아미드-이미드 중합체 및 공중합체는 30 년이 넘게 공지되어 왔고, 전선 에나멜 및 전기 바니쉬로서 사용하기 위해, 그리고 매우 다양한 다른 코팅 용도에서 널리 시판되어 왔다. 이러한 중합체는, 또한 섬유 또는 미립자를 함유하는 복합물 및 직물용 함침 수지 및 접착제로서 섬유 사이징에서 사용된다. 아미드-이미드 중합체는 가공이 어렵고, 실질적으로 불용성이기 때문에, 코팅 및 사이징 제형물이 일반적으로 아미드-아믹산 중합체 전구체로서 제품에 적용된다. 폴리아미드-아믹산 수지 코팅 또는 매트릭스는 그 다음 일반적으로 약 150 °C 초과의 온도에서 열 경화되어, 폴리아미드-이미드 수지를 형성한다.

코팅 적용에 사용시 폴리아미드-아믹산 수지는 가장 편리하게는 용액으로부터 적용된다. 열 경화가 일반적으로 이러한 수지의 용점보다 충분히 낮은 온도에서 일어나기 때문에, 용융 코팅 공정은 실용적이지 않다. 이러한 목적으로 적용되는 용매는 극성 용매이고, 높은 비등점을 갖는다. 질소-함유 용매, 예를 들면, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드 등은 널리 사용되고, 테트라히드로푸란과 같은 에테르도 또한 유용하다고 밝혀졌다. 이러한 용매는 코팅 기재로부터 완전히 제거하기 어려우며, 종종 감압하에 연장된 건조 기간을 요구한다. 당업계 기술에 따르면, 질소 용매 및 테트라히드로푸란과 같은 에테르 용매는 이러한 극성 수지에 대해 강한 친화력을 가져, 침전시 화학양론적 착물을 형성한다. 결합된 용매는 이러한 착물로부터 제거하기 어렵고, 예를 들면, 테트라히드로푸란으로부터 침전된 중합체는 연장된 건조 후에도 19 중량% 이상의 잔류 에테르 용매를 포함할 수 있다. 환경적인 고려사항 뿐만 아니라 용매의 비용으로 인해, 휘발된 용매의 회수에 대한 필요성과 함께 건조 및 경화와 관련된 에너지 비용은, 실제로 코팅으로서 폴리아미드 이미드 수지의 상업적인 선호에 상당한 영향을 준다.

당업계에 개시된 대안적인 방법은 극성 용매중의 용액중에 폴리아미드-아믹산을 형성하고, 중합체에 대한 혼화가능한 비용매, 예를 들면, 물 또는 알콜을 첨가함으로써 수지를 침전시키고, 수지를 반복해서 세척하여 잔류 용매 및 수용성 반응 부생성물을 제거하고, 이어서 건조하는 것을 포함한다. 고체 폴리아미드-아믹산 수지는 목적하는 형태로 압착 성형되거나, 혹은 조작되거나 형성되고, 이어서 수지 물품을 연장된 기간 동안 가열하고, 경화시 형성된 물을 제거함으로써 고체 또는 용융물 상태에서 경화될 수 있다. 이 방법은 특히 충전된 수지 조성물이 사용되는 경우 성형 물품을 제공하는 데에 유용하지만, 수지의 낮은 용융 유동성 및 가공곤란성 때문에 코팅 및 사이징 용도에서 사용을 찾아보기 힘들다.

이제까지 공지되고 당업계 기재된 방법에 의해 제조되는, 높은 비등점의, 환경적으로 바람직하지 않은 극성 용매가 실질적으로 없는 방향족 폴리아믹산 및 폴리아미드-아믹산 수지는, 이에 코팅 또는 사이징으로서의 직접적 용도에 부적

당한 고체 수지이다. 방향족 폴리아미드-아믹산 수지는 건조 고형으로 입수가 가능하다. 그러나, 이러한 조성물은 특히 물을 포함하여, 환경적으로 허용가능한 것으로 간주되는 용매 중에 가용적이지도 않고, 용이하게 분산되지도 않는다. 기재에 적용되고, 건조되고, 경화되며, 이때 최소한으로 가수분해되고, 또는 이와 다르게는 수지에 해로운 영향을 최소한으로 주는, 낮은 잔류 용매 수준을 갖는 폴리아미드-아믹산의 수용액 또는 수분산액을 형성하는 적당한 방법은 코팅 기술에서 중요한 발전일 것이다. 폴리아미드-아믹산 수지를 함유하는 수성 잔류 용매 수준이 낮은 제형물은 상업적으로 널리 허용가능할 것이며, 상기와 같은 조성물을 제공하는 수단은 코팅 기술에서 중요하고 유용한 발전일 것이다.

#### 발명의 개요

본 발명은 폴리아미드-아믹산을 함유하는 수성 조성물, 및 수성 폴리아미드-아믹산 조성물의 제공 방법에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명의 수성 조성물은 수중 분산된, 바람직하게는 물 및 아민을 포함하는 혼합물 중에 용해된 폴리아미드-아믹산을 함유한다.

본 발명의 수성 조성물은 잔류 극성 유기 용매가 실질적으로 없으며, 특히 금속을 포함하여 다양한 기재에 잘 접착하는 코팅을 제공하는 데에 유용하다. 상기 수성 조성물을 함유하는, 사이징 및 합침물으로서 유용한 제형물이 또한 제공된다. 3차 아민과 조합된 수성 폴리아미드-아믹산 수지 성분을 함유하는 코팅 및 필름은 용이하게 건조되고, 열 경화되어, 상용하는 폴리아미드-이미드를 형성한다.

#### 발명의 상세한 설명

본 발명의 수계 폴리아미드-아믹산 조성물은 수중 용해되거나 분산된 방향족 폴리아미드-아믹산을 함유한다. 본 발명의 실행에서 사용하기 적당한 폴리아미드-아믹산 수지의 제조 방법이 당업계에 주지되어 있고, 일반적으로 본 명세서에서 참고로 전부 포함되는 미국 특허 5,230,950 에 기재되고 개시된다. 일반적으로 기재되는 폴리아미드산은, 하나 이상의 적당한 방향족 폴리카르복실산 또는 그의 반응 유도체 및 하나 이상의 방향족 디아민의 중축합 반응에 의해 용이하게 제조된다. 중합은, 편리하게는 실질적인 무수 조건하에 극성 용매 중에서, 약 150 °C 미만의 온도에서, 실질적인 화학량론적 양의 반응성 카르복실산 성분 및 아민 성분을 사용하여 수행된다. 둘 중 하나의 단량체 성분, 바람직하게는 카르복실산 무수물 성분의 약간의 화학량론적 과량, 전형적으로는 약 0.5 내지 약 5 몰%가 분자량의 조절을 목적으로는 경우 사용될 수 있고, 이와 다르게는 단일관능의 반응물이 상기 목적으로, 및 안정성을 개선시키기 위해 말단캐핑제로서 사용될 수 있다.

하기에 더욱 상세하게 기재된 바와 같이, 본 발명의 실행에서 유용한 폴리아미드-아믹산은 바람직하게는 높은 수준의 아믹산 관능기를 가질 것이고, 또한 높은 산가를 갖는 것으로 편리하게는 기재되고 특징될 것이다. 이론상의 반응성 트리멜리트산 화합물 또는 유사한 트리카르복실산 화합물로부터 형성되는 폴리아미드-아믹산은 트리카르복실산 반복 단위당 하나의 아믹산기를 함유할 것이다. 열적 이미드화 또는 열 경화는 아믹산 기를 고리화하여 이미드 연결기를 형성함으로써, 아믹산 관능기의 수준을 감소시키고, 그러므로 산가를 감소시킨다. 본 발명에 따른 수용액을 형성하는 용도에 바람직한 폴리아미드-아믹산 수지는 50 몰% 이상, 바람직하게는 75 몰% 초과, 더욱 바람직하게는 90 몰% 내지 100 몰% 의 이론적인 수준의 아믹산 관능기를 포함한다.

그러므로, 중합하는 동안, 및 고체 폴리아미드-아믹산을 단리 및 수합하는 연이은 공정에서, 폴리아미드-아믹산을 이미드화할 수 있는 공정 조건을 피하는 것이 필수적이다. 폴리아미드-아믹산은 그러므로 온화한 조건하에, 바람직하게는 혼화가능한 비용매, 예를 들면, 물, 저급 알킬 알콜 등의 첨가에 의해 극성 반응 용매로부터 응고 또는 침전됨으로써, 고형으로 단리될 것이다. 고체 수지는 그 다음 수합되고, 철저하게 물로 세척되고, 원심분리되거나 또는 압축되어 열의 가해짐이 없이 고체의 물 함량이 더 감소될 수 있다.

물 및 저급 알킬 알콜 이외의 비용매가 공지되어 있고, 폴리아믹산 및 폴리아미드-아믹산을, 예를 들면, 에테르, 방향족 탄화수소, 케톤 등을 포함하는 용액으로부터 침전시키기 위해 당기술에서 사용되어 왔다. 대부분의 상기와 같은 비용매는 수용성이 아니며, 그러므로 고체 수지로부터 세척에 의해 용이하게 제거되지 않고, 그러므로 바람직하지 않을 것이다. 또한, 높은 비등점의 혼화가능한 비용매는 극성 반응 용매로부터 분리되고, 재순환을 위해 회수되기 어려울 수 있다.

폴리아미드-아믹산의 수용액을 형성하기 위해, 고체 수지는 물 및 지방족 아민, 바람직하게는 3 차 아민을 함유하는 혼합물 중에 분산되거나, 또는 용해될 것이다.

고체 폴리아미드-아믹산 수지를, 실제로 아믹산 관능기를 중화시키고 상응하는 아민염을 형성하기 위해 효과적인 일정량의 적당한 아민과 조합하는 것은, 폴리아미드-아믹산을 용해시키는 것을 만족시킬 것이다. 폴리아믹산을 함유하고, 중합체 중에 존재하는 아믹산기의 양을 기초로 하여 100 % 초과 화학량론적 또는 중화시키는 양의 아민, 더욱 특히 약 110 % 내지 약 150 % 를 포함하는 수성 조성물이 가수분해에 대해 현저하게 더욱 안정하며, 그러므로 유사하게 높은 수준의 아민을 함유하는 폴리아미드-아믹산을 기재로 하는 제형물이 바람직할 것이다. 실질적으로 과량의 화학량론적 양, 가장 바람직하게는 150 % 의 화학량론적 양 내지 5 배의 과량 중에 일정량의 3 차 아민을 함유하는 본 발명에 따른 수성 조성물이 더욱 바람직할 것이고, 보다 더 높은 수준의 아민이 폴리아미드-아믹산 수지의 코팅성에 해로운 영향 없이 편리하게는 적용될 수 있다. 이러한 조성물의 용액 안정성을 개선시키는 것에 부가하여, 매우 과량의 아민이 고체 수지의 용해속도를 개선시키는 것으로 밝혀질 수 있다.

3차 아민은 폴리아믹산에 대한 열적 이미드화 및 열 경화의 속도를 증가시키는 것으로 알려져 있고, 폴리아미드-아믹산 필름 및 코팅의 급속 경화를 증진시키는 데에 효과적일 수 있다. 80 % 의 화학량론적 양의 아민을 함유하는 폴리아미드-아믹산 수지의 수용액이 더 낮은 가수분해 안정성을 가짐이 밝혀질 수 있지만, 상기와 같은 용액은 용액 안정성이 경화의 급속한 속도보다 덜 중요할 수 있는 용도에서 사용될 수 있다.

고체 수지의 중화 및 용해는 편리하게는, 3차 아민을 포함하는 필수적인 양의 물에, 수지를, 바람직하게는 분말형으로, 첨가함으로써 단일 조작으로 수행될 수 있다. 사용되는 물의 양은 일반적으로 0.5 내지 약 20 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 16 중량%, 더욱 바람직하게는 약 1 내지 약 6 중량%의 폴리아미드-아믹산을 포함하는 용액을 제공하는 것이 충분할 것이다. 먼저 고체 수지를 3 차 아민과 직접적으로 조합한 후, 혼합물을 물로 희석시킴으로써 농도를 감소시키는 것이 수성 조성물을 제조하는 데에 바람직할 것이다.

더욱 특히, 본 발명의 수성 조성물을 형성하는 데에 바람직한 폴리아미드-아믹산 수지는, 트리멜리트산 또는 그의 유도체, 예를 들면, 트리멜리트산 무수물의 저급 알킬 에스테르 또는 트리멜리트산 할라이드, 바람직하게는 트리멜리트산 무수물의 산 클로라이드, 즉, 트리멜리트 무수물 클로라이드 (TMAC) 와, 하나 이상의 방향족 디아민, 예를 들면, p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 옥시비스(아닐린), 벤지덴, 1,5-디아미노나프탈렌, 옥시비스(2-메틸아닐린), 2,2-비스[4-(p-아미노페녹시)페닐]프로판, 비스[4-(p-아미노페녹시)]벤젠, 비스[4-(3-아미노페녹시)]벤젠 및 4,4'-메틸렌디아닐린과의 반응에 의해 제조될 수 있다. 바람직한 방향족 디아민은 4,4'-메틸렌디아닐린 (MDA) 이다. 다른 유용한 방향족 1 차 디아민의 예로는 미국특허 번호 3,494,890 (1970) 및 미국특허 번호 4,016,140 (1977) 에 개시되어 있으며, 모두 본 명세서에서 참고로 포함된다.

방향족 디아민은 또한 폴리아믹산을 제공하기 위한 당업계 기술에 따라, 벤조페논 테트라카르복실산 디무수물 (BTDA), 피로멜리트산 디무수물 (PMDA) 등과 같은 테트라카르복실산 디무수물과 중합될 수 있다. 경화시, 이러한 폴리아믹산은 폴리아미드 수지 코팅 및 필름을 형성한다. 폴리아미드의 제조를 위해 당업계에 개시된, 상기 및 유사한 방향족 디무수물은 또한 폴리아미드-이미드 공중합체 수지를 제공하는, TMAC 과 조합하는 데에 사용되는 당 기술에 공지되어 있

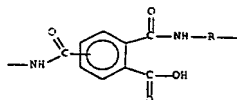
고, 개시되어 있다. 참고, 예: US 4,879,345. 25 몰% 이하의 TMAC 단량체가 하나 이상의 상기 부가 디무수물 단량체로 대체된, 폴리아미드-아믹산 수지는 또한 본 발명의 실행에서 유용할 수 있다. 이와 다르게는, 바람직한 폴리아미드-아믹산 수지, 및 25 중량% 이하의 기재된 바와 같은 높은 수준의 산 관능기를 갖는 종래 기술의 폴리아믹산 수지를 함유하는 유용한 배합물이 또한 유용할 수 있다.

폴리아미드-아믹산을 형성하는 트리멜리트산 할라이드 및 방향족 디아민, 예를 들면, TMAC 및 MDA의 반응은 편리하게는 N-메틸피롤리돈 (NMP)과 같은 적당한 용매 중에서 수행될 수 있고, N,N-디메틸포름아미드 (DMF), 메틸 에틸 케톤 (MEK) 및 N,N-디메틸아세트아미드 (DMAC) 및 헥사메틸포스포르아미드 (HMPA)와 같은 다른 극성 용매가 사용될 수 있다.

MDA:TMAC의 몰비는 바람직하게는 약 0.9:1 내지 약 1.1:1의 범위일 수 있다. 일반적으로, 중합은, 반응 용기중의 용매 중에서 먼저 조합하고, 용해시킨 후, TMAC 단량체를 교반하에 첨가함으로써 수행될 수 있다. 발열 반응은, 편리하게는 반응물의 반응 용기로의 첨가 속도를 조절함으로써, 또한 외부 냉각에 의해 제어될 수 있다. 반응 매스는, 경화를 피하기 위해 150 °C 미만, 바람직하게는 약 20 °C 내지 약 50 °C, 더욱 바람직하게는 약 27 °C (80. F) 내지 약 50 °C (120. F)의 온도에서, 약 1 내지 약 10 시간 동안 유지되어, 중합을 완료할 것이다. 반응 시간은 엄격하지는 않지만, 반응 온도에 따라 약 1 내지 약 24 시간으로 다양할 수 있고, 30 °C 내지 약 50 °C의 온도에서, 약 2 내지 약 4 시간이 바람직하다.

반응에 의해 형성된 폴리아미드-아믹산은 임의의 편리한 수단, 예를 들면, 물을 사용한 침전에 의해 분리될 수 있다. 침전된 폴리아미드-아믹산은, 바람직하게는 물로 세척되고, 여과 또는 원심분리에 의해 수합되어, 낮은 수준의 잔류 용매를 갖는 폴리아미드-아믹산을 제공한다.

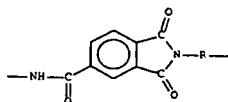
본 발명에 사용되는 폴리아미드-아믹산은 또한 하기 구조식으로 표시될 수 있는 아미드-아믹산 단위:



A

[식 중, 나타낸 바와 같이 두 아미드기의 방향족 고리에의 결합은 1,3- 및 1,4-폴리아미드-아믹산 구조를 나타내는 것으로 이해될 것이다],

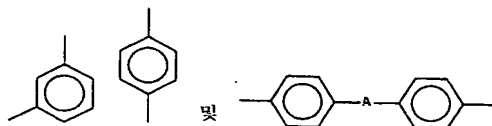
상기와 함께 하기 구조식으로 표시될 수 있는 아미드-이미드 단위의 혼합물을 함유하는 중합체 물질로서 기재될 수 있다:



B

[식 중, 상기 구조의 R은 방향족 디아민 성분으로부터 유래된 부이다].

혼합물을 함유하는 중합체 물질로서 기재될 수 있다. R 은 하기로 구성된 군으로부터 선택되는 치환 또는 비치환 2가 아릴렌 부로서 또한 기재될 수 있다:

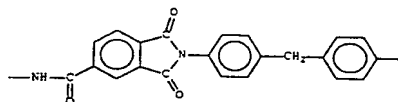


[식 중, A 는 예를 들면  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{CO}-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$  및 직접적인 화학 결합으로 구성된 군으로부터 선택되는 2 가 라디칼이다]. 다른 연결기를 갖는 방향족 디아민이 당업계에 공지되어 있고, 폴리아미드-이미드 수지의 제조에 단량체로서 사용되며, 대부분 본 발명의 실행에 따른 사용에 적당할 것이다.

방향족 디아민 성분이 MDA 인 본 발명에 따른 바람직한 폴리아미드-아믹산에 대해, 단위 A 및 B 가 더욱 특히 하기의 구조식으로 표시될 것이다.



A



B

본 발명의 폴리아미드-아믹산 중에서 아미드-아믹산 단위 A : 아미드-이미드 단위 B 의 비는 높고, 적당하게는 약 2 0:1 내지 약 1.01:1, 바람직하게는 약 18:1 내지 약 5:1, 가장 바람직하게는 약 16:1 내지 약 8:1 일 것이다. 폴리아미드-아믹산의 단위 A 는 그러므로 적당하게는 중합체 중의 아미드-아믹산 단위 및 아미드-이미드 단위의 합 50 몰 % 초과, 바람직하게는 75 몰% 초과, 가장 바람직하게는 90 몰% 초과를 함유한다. 그러므로, 폴리아미드-아믹산 중의 대부분의 단위는 아믹산 형태, 즉 상기 A 이다.

폴리아미드-아믹산의 산가 (mg KOH/g) 는 적당하게는 100 이상, 바람직하게는 100 내지, 더욱 바람직하게는 110 내지, 더욱 바람직하게는 120 초과하고, 오직 상기 나타낸 A 구조 단위만을 함유하는 수지에 대한 이론적인 산가 이하 일 수 있다. 완전히 세척된 수지의 산가는 주로 수지내 존재하는 아믹산 성분, 단위 A 의 양의 함수이고, 하기와 같은 이론적 기초를 토대로 근사값을 구할 수 있다:

$$\text{이론적인 산가 (mg KOH)} = \frac{(\text{단위 A 의 몰 분율}) \cdot 56}{\text{단위 A 의 분자량}} 100$$

예를 들면, 동일 물량의 메틸렌 디아닐린 및 TMAC 로부터 전부 형성되고, 1.0 몰 분율 단위 A 를 포함하는 수지에 있어서, 반복 단위의 분자량은 372 일 것이고, 이론적인 산가는 대략 150 mg KOH/g 의 수지일 것이다. 완전히 이미드화된, 즉 오직 단위 B 만을 포함하는 수지에 있어서, 산가는 0 일 것이다.

트리멜리트 성분에 부여되는 화학량론적 불균형이 중합에 사용되는 경우, 및 또한 아믹산의 가수분해가 중합 또는 세척 단계 동안 발생하는 경우, 산가는 이론값보다 높을 수 있을 것으로 여겨진다. 산가는 또한 세척 단계에서 제거되지 않은 HCl 과 같은 임의의 산 반응 부생성물에 의해 증가되고, 중합체가 산 말단기를 포함하는 지의 여부는, 중합체 분자량에 따라 더 적은 정도까지 달라질 것이다. 이러한 요인들은, 적당한 경우, 수지 생성물에 대해 수정된 이론적인 산가를 계산하는 데에 고려될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 산가는 발생된 이미드화의 정도의 대략적인 근사값, 즉, 중합체 중의 단위 A 및 단위 B 의 비율로 취해질 수 있다. 나타낸 바와 같이, 바람직한 폴리아미드-아믹산 수지 생성물은 낮은 수준의 이미드화를 가질 것이고, 단위 A 의 몰분율은 이에 0.50 을 초과함으로써 수지가 높은 산가를 가질 것이다.

폴리아미드-아믹산의 분자량은 일반적으로 약 1000 내지 약 10,000, 더욱 바람직하게는 약 1,000 내지 약 6,000, 보다 더욱 바람직하게는 약 2000 내지 약 4500 g/mol 일 것이다.

침전 및 여과에 의해 반응 혼합물로부터 단리된 세척되고 압축된 폴리아미드-아믹산 습윤 케이크 (wetcake) 는, 물 및 중합체의 조합된 중량을 기초로, 80 중량%의 물, 바람직하게는 약 40 내지 약 70 중량% 의 물을 함유하는 고체의 습윤 분말일 것이다. 더 압축하거나 유사한 통상적인 수단을 가하여 물 함량을 감소시킴으로써, 수지 습윤 케이크의 물 함량을 최소화하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, 이러한 공정은 수지를 가열하거나 또는 이미드화 또는 분자량 감소를 일으킬 수 있는 다른 조건, 예를 들면, 가수분해를 가하기 않고 수행되는 것이 필수적이다. 본 명세서에서 하기에 더 기재한 바와 같이 폴리아미드-아믹산 수용액을 제공하는 것을 포함하는 대부분의 용도를 위해, 습윤 케이크는 더 건조하지 않고 편리하게는 사용될 수 있다.

기재한 바와 같이, 폴리아미드-아믹산을 형성하기 위한 중합은, 폴리아미드-아믹산의 가수분해 뿐만 아니라 전구체의 가수분해를 피하기 위해 실질적으로 무수인 조건하에 수행될 것이다. 폴리아믹산은, 특히 중성 또는 산의 pH 에서 유지되는 경우, 물에 민감하다고 당업계에 주지되어 있다. 아믹산 기의 아마이드 관능기는 이러한 조건하에 가수분해되어, 중합체 사슬을 절단하고, 분자량의 손실을 일으킨다. 가수분해로부터 수득되는 방향족 디카르복실산 관능기는 열적으로 고리화되어, 아민 말단기에 대해 반응성이 있는 무수 관능기를 형성할 수 있는 것으로 여겨진다. 이에, 가열 및 경화는 중합체 사슬을 재형성함으로써, 중합체를 "치유" 할 수 있다. 구조식 A 의 고찰로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실행에 사용하기 바람직한 것들을 포함하는 폴리아미드-아믹산은 아믹산 군에 부가하여 아마이드 관능기를 포함한다. 두번째 아마이드 관능기는 용이하게 물 존재 하에 산 조건하에서 가수분해되어, 실질적으로 반응성이 없는 방향족 카르복실산기를 형성한다. 비가역적으로 여겨지는 이 가수분해 단계에 의해 발생하는 분자량 손실은 폴리아미드-아믹산의 완전 탈중합을 초래할 수 있다. 그러므로, 폴리아미드-아믹산을 가수분해할 조건하에 물과의 접촉을 최소화하는 것이 매우 바람직한 것으로 여겨진다.

본 발명의 기술에 따른 용액 중의 수성 조성물을 형성하기 위해, 고체인 상기 기재된 유기 용매가 실질적으로 없는 고체의 폴리아미드-아믹산은 아민, 예를 들면, 3 차 아민의 존재하에 물과 혼합된다. 아민은 물과 혼화가능하고, 휘발성이 있는 아민, 바람직하게는 열처리동안 용이하게 휘발되어, 폴리아미드-아믹산을 고리화 및 경화시킬, 낮은 비등점의 3 차 아민으로 선택될 것이다. 특히, 아민에 대한 적당한 수산화성 공용매, 예를 들면, 이소프로판올과 함께 사용되는 경우, 트리-n-부틸아민과 같은 제한된 수용해성을 갖는 트리알킬 아민이 또한 유용할 수 있다. 암모니아, 뿐만 아니라 수산화성 1 차 및 2 차 알킬 아민이 또한 폴리아미드-아믹산을 용해시키는 데에 효과적일 수 있다. 그러나, 상기와 같은 아민은 일반적으로 아마이드 관능기와 반응성이 있고, 폴리아미드-아믹산의 아마이드 관능기를 공격하여 사슬 절단을 일으킬 수 있다고 알려져 있고, 그러므로 이러한 반응성 아민은 덜 바람직할 것이다.

바람직하게는 3 차 아민은 예를 들면, 트리메틸아민, N,N-디메틸에틸아민, N,N-디메틸 프로필아민, 트리에틸아민 등과 같은 트리-(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 알킬)아민일 것이다. 고리형 3 차 아민이, N,N'-디메틸에탄올아민을 포함하는, 임의의 다양한 주지된 수산화성 3 차 알카놀 아민으로서 또한 유용할 수 있다. N,N'-디메틸피페리딘, 뿐만 아니라 N,N,N',N'-테트라 알킬-알칼라인 디아민 및 폴리 N-알킬화된 알칼렌 트리아민과 같은 다관능성 아민이 또한 효과적일 수 있으나, 다관 능성 아민은 회합 가교 및 겔을 형성하는 경향이 있고, 덜 바람직하다. 가장 바람직한 것은 트리에틸아민일 것이다.

물 및 아민의 혼합물 중에 용해될 폴리아미드-아믹산의 양은 부분적으로 목적하는 용도에 따라 상이할 것이다. 대부분의 목적을 위해, 용액은 폴리아미드-아믹산, 물 및 3 차 아민의 조합된 중량을 기초로 하여, 약 0.5 내지 약 15 중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 8 중량%, 더욱 바람직하게는 약 5 중량% 이하의 폴리아미드-아믹산을 함유할 것이다. 더 높은 농도에서, 특히 약 20 중량% 초과 농도에서, 용액은 매우 높은 점성을 가지며, 용이하게 흐르지 않을 것이며, 그러므로 대부분의 코팅 및 사이징 용도에 바람직하지 않을 것이다. 매우 낮은 수지 농도에서, 유용한 코팅 두께로 기재 의 적당한 커버력을 달성하는 것은 어려워지고, 낮은 수지 농도, 일반적으로 약 0.5 중량% 미만을 갖는 용액의 유용성 은 제한될 것이고, 그러므로 바람직하지 않다.

폴리아미드-아믹산 수지는 수지의 아믹산 관능기를 실제로 중화시키고, 물중에서 폴리아미드-아믹산을 용해시키기 충 분한 유효량의 3 차 아민과 조합될 것이다. 일반적으로, 최종 고체 함량에 따라, 폴리아미드-아믹산 용액은 아민, 중합 체 및 물의 총 조합된 중량을 기초로 하여, 0.5 내지 약 50 중량%의 3 차 아민을 함유할 것이다. 사용되는 3 차 아민의 최소량은 중합체 중의 유리 카르복실산 기를 중화시키는 데에 필요한 대략적인 화학량론적 양일 것이고, 더욱 바람직하 게는 폴리아미드-아믹산 중의 각 물의 유리 카르복실산 기에 대해 약 0.8 내지 약 1.2 몰일 것이다. 나타낸 바와 같이, 화학량론적 과량의 3 내지 5 배인 과량의 3 차 아민이 바람직할 것이다. 유리 카르복실산기에 대한 아민의 비는 그러므 로 약 0.8 내지 약 5 의 범위내일 것이다.

폴리아미드-아믹산 수지 중의 유리 카르복실산 기의 농도는 임의의 편리한 방법, 예를 들면, 염기를 사용하는 분취량의 적정에 의해 결정될 수 있고, 수지에 대한 산가로부터 용이하게 계산될 수 있다. 따라서, 폴리아미드-아믹산 수지의 수 용액을 형성하는 데에 사용될 3 차 아민의 양은, 하기 식을 사용하여 수지의 산가, 및 유리 카르복실산기에 대한 아민의 목적하는 비로부터 결정될 수 있다:

$$\text{pbw 아민} = \frac{(\text{수지 산가}) \times (\text{아민 분자량})}{0.056} \times C \times (\text{pbw 수지})$$

[식 중, C 는 유리 카르복실산 기에 대한 아민의 선택된 비를 나타낸다]. C 는 약 0.8 내지 약 5, 바람직하게는 약 1 초 과, 더욱 바람직하게는 약 1.1 내지 약 3 의 값을 갖는다. 나타낸 바와 같이, 과량의 아민을 함유하는 수성 폴리아미드-아믹산 조성물은 더욱 안정하다고 여겨진다. 10 중량% 내지 50 중량% 의 3 차 아민을 포함하는 수성 조성물이 유용 할 수 있고, 4 내지 20 중량%의 고체 및 60 내지 88 중량%의 3 차 아민을 함유하는 수성 제형물이 또한 특히 수지 농 축물을 제공하는 데에 적용될 수 있다.

성분을 조합하는 임의의 편리한 방법이 본 발명의 수성 조성물을 제조하는 데에 사용될 수 있다. 고체 중합체는 아민 및 물의 교반된 혼합물에 증분으로 첨가되고, 교반을 고체 수지가 용해될 때까지 계속한다. 이와 다르게는, 3 차 아민을 물 중의 폴리아미드-아믹산의 교반된 현탁액에 서서히 첨가하고, 고체가 용해될때까지 교반을 계속한다. 임의의 산-염기 반응에 관해, 외부 냉각은 초기에 필요할 수 있고, 이어서 적당한 시간 동안의 가온 및 교반이 고체 수지의 용해를 완료 시키기 위해 바람직할 수 있다.



본 발명에 따른 수계 용액은 그러므로 폴리아미드-아믹산, 물 및 3 차 아민을 함유할 것이다. 일반적으로 이러한 수계 조성물은 낮은 수준, 일반적으로는 8 중량% 미만, 바람직하게는 약 5 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 약 3 중량% 미만의 잔류 유기 용매를 갖고, 잔류 유기 용매 및 폴리아미드의 조합된 중량을 기초로 하여 약 0.5 내지 약 3 중량%의 잔류 유기 용매를 함유하는 조성물이 대부분의 적용에서 매우 바람직할 수 있다. 0.1 중량%, 또한 보다 더욱 낮은 수준의 잔류 유기 용매를 포함하는 제형물이 또한 예를 들면, 연장된 세척을 함으로써 수득가능할 수 있다. 상기 조성물은 잔류 용매가 인용될 수 없는 용도에서 사용하기 매우 바람직할 것이다.

본 발명의 수계 폴리아미드-아믹산 조성물은, 코팅된 표면상 개선된 견고도 (toughness) 를 갖는 접착성의 강력 연속 코팅 층을 제공하는 코팅 용도에서의 사용을 목적하는 제형물에서 특히 바람직할 것이다. 상기 코팅은 자동차 마감재 또는 다른 금속 마감재의 존재하는 층들 사이의 접착성을 개선시키기 위해 자동차 마감재를 위한 결합제 층으로서 제공될 수 있다.

폴리아미드-아믹산은 금속 표면에 대해 양호한 접착성을 갖는 것으로 알려져 있어, 본 발명의 수계 조성물은 또한 컨테이너 코팅 용도에서의 에나멜로서; 전기코팅된 자동차에 대한 첨가제 또는 용액계 금속 코팅 시스템으로서; 금속 또는 다른 기재에 대한 화학적 부식-방지 코팅으로서; 늘어붙지 않는 조리기구에 대한 결합제 층으로서; 시멘트내에서의 사용을 위한 연결근을 위한 코팅으로서; 금속화 조작에서 사용시, 예를 들면, 폴리에스테르, 폴리아미드 및 폴리이미드 필름용 중합체 필름을 위한 예비처리 코팅으로서; 액체 결정 중합체 및 폴리이미드와 같은 다양한 가소성 또는 금속성 필름 물질을 위한 접착제로서; 잉크의 성능을 개선시키기 위한 첨가제로서; 자석에 사용을 위한 금속 분말 코팅 시스템에서; 및 금속성 또는 가소성 열분무 코팅 시스템에 대한 첨가제와 같은 열적 분무 코팅 용도에 특히 유용할 수 있다.

본 발명의 실제로 유기 용매-없는 수성 조성물은 유기 용매가 바람직하지 않거나 인용되지 않는 필름 주조를 위해 유용할 수 있다. 용액 주조 필름 및 유사한 코팅 조작에 통상 사용되는 제형물은 코팅 온도에서 충분히 유동하여 평평한 표면위에 퍼지는, 바람직하게는 닥터 블레이드 (doctor blade) 또는 유사한 기구를 사용하여, 건조시 고르게 하여 평활하고 균일한 필름 표면을 형성하는 점성 물질이다. 두꺼운 필름은, 보다 더 점성의 용액으로 얇은 팬을 충전하고, 용액이 중력하에 유동하도록 하고, 고르게 하여 평활한 표면을 형성시키고, 서서히 물을 증발시킨후, 건조함으로써 제조될 수 있다. 도프 (dope) 주조를 위한 매우 다양한 기구 및 방법이 주지되어 있고, 상업적으로 널리 사용되며 본 발명의 수성 제형물과의 사용에 적합할 수 있다. 주조 조작에서의 사용을 목적하는 수성 폴리아미드-아믹산 제형물의 고체 함량은 기재를 기초로 하여, 목적하는 조작 조건 및 기구에 따라 선택될 것이고, 약 0.5 내지 약 25 중량% 의 폴리아미드-아믹산, 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 15 중량% 의 폴리아미드-아믹산, 보다 더욱 바람직하게는 약 2 내지 약 8 중량%의 폴리아미드-아믹산을 함유할 수 있다.

또한 이러한 조성물의 용도는 개선된 아르아미드 섬유 제품에 대한 원료 첨가제로서; 플라스틱을 위한 열적 장벽층으로서; 타이어 및 다른 고무 제품을 위한 고무층의 첨가제로서; 내구성 저항을 개선시키기 위한 아스팔트에 대한 첨가제로서; 및 복합물의 제조를 위한 프리프레그 재료로서의 용도를 포함한다. 상기 및 다른 상기와 같은 조제 조작에서, 폴리아미드-아믹산 성분은 수용액 중에 첨가되거나, 또는 고체로서 직접 첨가되는 것이 바람직하고 유용할 수 있다.

이러한 수계 폴리아미드-아믹산 조성물을 함유하는 제형물은 또한 사이징으로서, 특히 8,000,000 psi 이상의 계수를 갖고, 10 분 이상 동안 600. F 이상에서 열적으로 안정한 섬유 물질을 위해 유용할 수 있다. 이러한 목적을 위해 사용될 수 있는 열적으로 안정한 섬유 기재는 유리 섬유, 탄소 및 흑연 섬유, 알루미늄 섬유, 실리콘 니트라이드 섬유, 붕소 섬유, 아르아미드 섬유, 탄화불소 섬유 등을 포함한다. 본 명세서에서 사용되는 용어 " 탄소 섬유" 는 일반적인 의미이고, 흑연 섬유 뿐만 아니라 열적 탄화 또는 흑연화 처리후 생성되는 무정질 탄소 섬유를 포함한다.

본 발명의 폴리아미드-아믹산 조성물을 함유하는 사이징 제형물은, 나일론, 폴리에스테르 등을 포함하여 다른 섬유 및 강철 또는 다른 금속 섬유에 유리하게 적용될 수 있다. 상기와 같은 제형물은 또한 강철 타이어 끈을 코팅하기 위해, 및 타이어 및 기계적 고무 제품에서 고성능 접착제로서 유용할 수 있다. 본 발명의 조성물은 단독으로 또는 사이징 적용에서 사용되는 것으로 공지된 다른 수지, 예를 들면, 폴리우레탄-, 에폭시- 또는 아크릴-계 사이징 조성물과 조합되어 사용될 수 있다.

사이징은, 예를 들면, 수성 사이징 제형물을 포함하는 배쓰를 통해 섬유를 뽑아내거나, 또는 사이징 제형물을 섬유상에 분무한 후, 섬유를 건조시키는 것을 포함하는, 상기 목적으로 당업계에서 널리 실행되고 주지된 방법에 의해, 단일 섬유 또는 다발, 리본, 테이프 또는 직물 등의 형태의 집합적 섬유에 적용될 수 있다. 사이징 제형물에 대해 적용되는 고체는 통상 용액의 총 중량에 대해 약 0.05 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 5 중량% 일 것이다.

사이징 또는 코팅으로서 적용되는 경우, 코팅되거나 사이징된 물품은 그 다음 건조되어 폴리아미드-아믹산을 함유하는 접착성 코팅 또는 필름을 갖는 물품을 제공할 것이다. 건조된 필름 또는 코팅의 조성물은 폴리아미드-아믹산 및 기재된 바와 같이 화학론적양 이상의 아민을 함유하는 암모늄 염인 것으로 여겨진다. 상기 염은 가열시 용이하게 해리되어, 폴리아미드-아믹산을 재형성할 것으로 여겨진다. 150 °C 초과로 상승된 온도, 일반적으로 약 200 °C 내지 약 350 °C 에서 연장된 시간동안의 가열은 중합체를 이미드화 또는 경화하여, 이미드화 반응 중에 형성된 부가적인 물과 함께 아민 성분을 배출하여 폴리아미드-이미드 필름을 형성할 것이다.

본 발명에 따른 수성 조성물은 또한 상기와 같은 부가적 용매 성분 및 목적할 수 있는 바와 같이 점성 개질제를 더 포함할 수 있고, 단, 첨가된 용매 성분은 물과 혼화될 것이고, 건조 및 경화시 폴리아미드-아믹산으로부터 용이하게 휘발될 것이다. 코팅 및 배합을 위한 제형물 조성물에서, 통상적인 중합체 윤활제, 착색제, 충전제, 안정화제 등이 또한 사용될 수 있고, 단 상기 첨가제는 불활성이고 수지와 해로운 상호작용을 하지 않을 것이다. 약 20 중량% 초과, 높은 수준의 폴리아미드-아믹산을 함유하는 조성물은 다른 적용에서 유용할 수 있고, 예를 들면, 유동 개선제 및 용액의 점도를 감소시키는 불량한 용매의 첨가에 의해 더 개질되는 경우, 부가적인 유용한 조성물을 제공할 수 있다.

25 내지 40 중량% 수지를 함유하고, 잔류 유기 용매가 실질적으로 없는, 상기 기재된 바와 같이 침전 및 세척에 의해 수득되는 형태의 고체 폴리아미드-아믹산은 먼저 용해시키지 않고서, 예를 들면, 고무, 잉크, 접착제 등과의 화합을 위한 첨가제로서 직접적으로 사용할 수 있음이 밝혀질 수 있다.

본 발명이 하기 실시예로 인해 더욱 용이하게 이해될 것이다.

#### 실시예

##### 실시예 1 폴리아미드-아믹산의 제조

비스 (4-아미노페닐)메탄 (4,4'-메틸렌 디아닐린 (MDA)), 2624 pbw (13.25 몰) 을 9504 pbw 의 N-메틸피롤리돈 (NMP) 중에 용해시켰다. 이 용액을 10 °C (50. °F) 까지 유리-라인의 용기 중에서 냉각하고, 교반하며, 이때 2800 pbw (13.24 몰) 의 4-트리멜리토일 무수물 클로라이드 (TMAC) 을 4 시간에 걸쳐 첨가하고, 외부 냉각을 적용하여 반응 혼합물을 39 °C (102. °F) 의 온도 이하에서 유지시켰다. 첨가를 완료한 후, 반응 매스를 3 시간 더 교반한 후, 약 5 % NMP 를 포함하는 물과 4 시간에 걸쳐 혼합하여, 중합체를 응고 및 침전시켰다. 여과한 후, 필터 케이크를, 작은 진공 여과된 샘플의 NMP 함량이 3 중량% 미만이 될 때까지 서서히 탈염수로 세척하였다. 수지를 다시 물과 슬러리화한 후, 원심분리에 의해 분리하고, 압축하여, 37 % 의 고체 함량을 갖는 습윤 케이크를 제공하였다.

### 실시에 2수성 폴리아미드-아믹산 용액의 제조

기계적인 교반기 및 온도계가 장착된 1 L의 3 구 둥근바닥 플라스크에, 477 g의 탈염수 및 22 g의 99 % 순수 트리 에틸아민을 첨가하였다. 교반된 혼합물에, 실시예 1에서 설정된 절차에 따라 실제로 제조된, 131 g의 폴리아미드-아믹산 습윤 케이크 (37 % 중합체, 63 % 물)를 1 시간 간격으로 세 부분으로 첨가하였다. 혼합물을 이어서 실온에서 밤새 교반하여 폴리아미드-아믹산염의 수용액을 제공하였다.

### 실시에 3필름 주조

실질적으로 실시예 2에 기재된 바와 같이 필름을 약 6.0 중량%의 고체 농도에서 폴리아미드-아믹산 수지 용액으로 부터 주조하였다.

폴리아미드-아믹산의 점성 용액을 깨끗한 유리판 상에 코팅하고, 유리 막대를 사용하여 펴발라, 점성 용액을 판의 길이를 따라 고르게 흘렸다. 이어서, 코팅을 순환 공기 오븐내에서 1 시간 동안 80 °C에서 건조하여, 유리 기재 상에 끈적임 없는 폴리아믹산 코팅을 제공하였다. 필름을 약 200 °C의 온도에서 5 시간 동안 더 가열함으로써 열 경화하였다. 냉각 후, 유리판을 물에 담근 후, 건조함으로써 기재로부터 주조 필름을 스트리핑하였다. 수득된 폴리아미드-이미드 필름은 약 0.05 mm (2 mil)의 두께를 가졌다.

4" x 6" x 0.5" 깊이의 필름 팬을 6 중량%의 폴리아미드-아믹산의 용액으로 충전하고, 80 °C로 유지되는 순환 공기 오븐내에서 밤새 물을 서서히 증발시켜 건조한 후, 생성된 필름을 300 °C에서 4 시간 동안 가열함으로써 경화하여, 두께 약 100 mil의 폴리아미드-이미드 필름을 제공하였다.

### 실시에 4코팅

본 발명의 수성 폴리아미드-아믹산 조성물은 또한 매우 다양한 철 및 비철 금속, 및 구리, 알루미늄, 강철 등을 포함하는 금속 합금을 함유하는 물품에 대한 접착성 표면 코팅을 제공하는 데에 효과적이다.

기재된 바와 같이 제조된 점성의 6 중량%의 폴리아믹산염의 수용액을 깨끗한 3" x 8" x 0.15" 구리 시험 패널의 표면 상 한 말단에 놓고, 고르게 패널의 길이를 따라 80 mil의 간격을 갖는 닥터 블레이드를 사용하여 펴서, 폴리아미드-아믹산 수지 용액의 균일한 코팅을 갖는 패널을 제공하였다. 코팅을 1 시간 동안 78 °C까지 순환 공기 오븐에서 건조한 후 코팅 300 °C에서 180 분 동안 가열함으로써 경화하여, 두께 약 4 mil의 끈적임 없는 접착성 폴리아미드-이미드 코팅을 갖는 구리 기재를 제공하였다.

연속 가닥, 뿐만 아니라 잘게 절단된 형태의 섬유를 본 발명의 수성 폴리아미드-아믹산 조성물로 사이징 또는 코팅할 수 있다. 코팅되고 사이징된 섬유 및 직물은 복합재에서 유용할 것이고, 또한 개선된 기재-섬유 접착성을 갖는 가소성 물질 등으로 충전된 고무 제품에 대한 보강재로서 조제될 것이다.

### 실시에 5 - 8섬유 코팅 또는 사이징

하기 실시예에서, 연속 섬유 가닥을 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 폴리아미드-아믹산의 용액으로, 일반적으로 하기 절차에 따라 코팅하였다.

사이징되지 않은 섬유의 약 1-미터 길이 가닥을 수성 폴리아미드-아믹산 용액을 포함하는 실온에서 유지되는 배스를 통해 세로로 손으로 잡아당겼다. 용액내 침수된 한 와이어의 섬유 가이드로써 가닥을 배스를 통해 잡아당기면서 완전히 담가짐을 확실히하였다. 상기 절차를 3 회 또는 4 회 반복하여, 완전한 가닥 피복 (coverage)를 확실히하였다. 순환

공기 오븐내 후크에 걸린 코팅된 섬유 가닥을 그 다음 90 °C에서 1 시간 동안 건조한 후, 3 °C/분으로 150 °C 까지 가열하고, 30 분 동안 유지한 후, 3 °C/분으로 260 °C 까지 가열하고, 15 분 동안 유지하여, 코팅을 경화시키고, 폴리아미드-이미드 코팅된 섬유 가닥을 제공하였다.

Kevlar® 폴리아라미드 섬유 가닥, 6 K PAN-기재 탄소 섬유 가닥, 12 K 피치-기재 탄소 섬유 가닥 및 유리 섬유 가닥을 포함하는 4 개의 시판되는 섬유 가닥 표본을 준비하고, 상기 방식으로 코팅하였다. 냉각 후, 코팅된 섬유를 주사 전자 현미경 (SEM) 을 사용하여 관찰함으로써 가닥을 조사하고 평가하였다.

경화된 폴리아미드-이미드 상대물로서 존재할 수 있는, 코팅 또는 사이징으로서 약 0.1 내지 약 10 중량% 폴리아미드-아믹산 수지를 갖는 코팅된 섬유 가닥은 다양한 매트릭스 물질과 조합시 개선된 접착성을 나타내고, 그러므로 섬유 보강된 복합물의 제조에 적용할 수 있다. 코팅되고 사이징된 섬유 가닥은 또한 연속 또는 잘게 절단된 형태로, 다양한 성형 및 압출된 고무 제품 및 열가소성 및 열 경화성 수지 등을 함유하는 제형물에 보강재로서 사용될 수 있다.

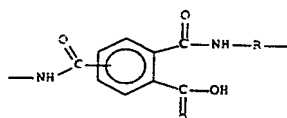
본 발명은 이에 약 100 초과, 바람직하게는 약 120 내지 100 몰% 폴리아미드-아믹산에 대한 이론값의 산가를 갖는, 약 0.5 내지 약 40 중량%의 폴리아미드-아믹산을 함유하는 수성 조성물을 나타낼 것이다. 일반적으로 습윤 분말 또는 필터 케이크 형태의, 약 20 내지 약 40 중량%의 폴리아미드-아믹산 수지 및 물을 함유하는 조성물을 폴리아미드-아믹산을 용해시키기 충분한 유효량의 수산화성 아민과 조합하여, 약 0.5 내지 약 20 중량%의 수지를 함유하는 수용액을 제공한다. 바람직하게는, 아민은 수용성이고 휘발성인 3 차 지방족 아민일 수 있고, 폴리아미드-아믹산에 존재하는 아믹산 관능기에 대해 화학량론적 과량으로 사용될 것이다. 본 발명의 수용액은 또한 폴리아미드-아믹산의 아민염을 함유하는 것을 특징으로 할 수 있다. 물 및 일부 이상의 과량 아민의 건조 제거시, 용이하게 경화되어 폴리아미드-이미드를 형성하는, 폴리아미드-아믹산의 아민염을 함유하는 필름 및 코팅이 제공된다. 본 발명은 이에 또한 코팅되고 사이징된 섬유 및 폴리아미드-아믹산의 아민 염으로 코팅되거나 사이징된 금속 표면을 포함하는 물품, 및 폴리아미드-아믹산 수지의 아민 염을 함유하는 필름 및 코팅의 제공 방법에 관한 것으로 기재될 수 있다.

1999 년 3 월 12 일자로 출원된 미국 임시 출원 번호 60/123,961 이 전부 본 명세서에서 참고로 인용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

약 100 mg KOH/g 을 초과하는 산가 (acid number) 를 갖는 폴리아미드-아믹산 및 물을 포함하는 조성물로서, 상기 폴리아미드-아믹산이 하기 구조식에 따른 아미드-아믹산 단위를 함유하는 조성물:



[식 중, R 은 2가의 아릴렌 라디칼임].

청구항 2.

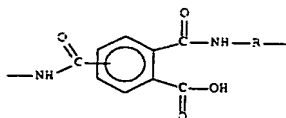
제 1 항에 있어서, 약 0.5 내지 약 40 중량%의 상기 폴리아미드-아믹산을 함유하는 조성물.

청구항 3.

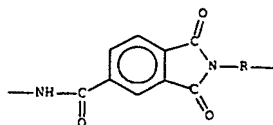
제 1 항에 있어서, 상기 산가가 약 100 mg KOH/g 내지 이론적 최대값인 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 폴리아미드-아믹산이 하기 구조식에 따른 아미드-아믹산 단위를 함유하고:



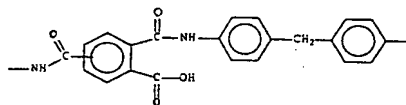
하기 구조식에 따른 상응하는 아미드-이미드 단위를 더 포함하며:



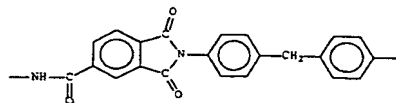
상기 아미드-아믹산 단위 : 상기 아미드-이미드 단위의 몰비가 약 18:1 내지 약 5:1 인 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 아미드-아믹산 단위가 하기 구조를 갖고:



상기 아미드-이미드 단위가 하기 구조를 갖는 조성물:



청구항 6.

제 1 항에 있어서, 지방족 아민을 더 함유하는 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 아민이 3 차 지방족 아민인 조성물.

청구항 8.

물, 약 100 mg KOH/g 초과 산가를 갖는, 약 0.5 내지 약 20 중량%의 폴리아미드-아믹산, 및 3차 지방족 아민을 함유하는 조성물로서, 상기 3차 지방족 아민의 양이 하기 관계식에 의해 결정되는 범위 내에 있는 조성물:

$$\text{pbw 아민} = \frac{(\text{수지 산가}) \times (\text{아민 분자량})}{0.056} \times C \times (\text{pbw 수지})$$

[식 중, C는 약 0.8 내지 약 5의 범위 내의 값을 가짐].

청구항 9.

제 8항에 있어서, C는 약 1.0 초과의 값을 갖는 조성물.

청구항 10.

제 8항에 있어서, 상기 아민이 상기 3차 지방족 아민, 상기 물 및 상기 폴리아미드-아믹산의 조합된 중량의 약 5 내지 약 50 중량%를 구성하는 조성물.

청구항 11.

제 8항에 있어서, 상기 3차 아민 지방족 아민이 트리에틸아민인 조성물.

청구항 12.

물, 폴리아미드-아믹산 및 3차 지방족 아민을 함유하는 수성 코팅 조성물로서, 상기 폴리아미드-아믹산이 아믹산 단위 A 및 이미드 단위 B를, A:B의 비가 18:1 내지 5:1 이도록 함유하고, 상기 조성물이 중합체, 물 및 아민의 총 중량을 기초로 하여, 약 0.5 내지 약 15 중량%의 상기 폴리아미드-아믹산 및 약 2 내지 약 10 중량%의 상기 3차 아민을 함유하는 조성물.

청구항 13.

제 12항에 있어서, 상기 폴리아미드-아믹산이 트리멜리트산 할라이드 및 4,4'-메틸렌디아닐린으로부터 제조되고, 약 120 내지 약 150 mg KOH/g의 산가를 갖는 조성물.

청구항 14.

하기의 단계를 포함하는, 하나 이상의 물품 표면에 접착성 폴리아미드-이미드 필름을 제공하는 방법:

약 120 내지 약 150 mg KOH/g의 산가를 갖는, 0.5 내지 약 15 중량%의 폴리아미드-아믹산, 및 약 0.5 내지 약 50 중량%의 3차 아민을 함유하는 수용액으로 상기 표면을 코팅하는 단계, 상기 코팅을 건조시킴으로써 폴리아미드-아믹산의 3차 아민 염을 함유하는 접착성 필름을 제공하는 단계, 이어서 상기 물품을 가열하여 상기 코팅을 경화하는 단계.

청구항 15.

제 14항에 있어서, 상기 폴리아미드-아믹산이 트리멜리트산 할라이드 및 4,4'-메틸렌디아닐린을 함유하는 단량체로부터 제조되는 방법.

청구항 16.

폴리아미드-아믹산의 3 차 아민염을 함유하는 필름.

청구항 17.

접착성 코팅으로서 제 16 항의 필름을 함유하는 코팅된 섬유.

청구항 18.

열처리된 제 17 항의 코팅된 섬유.

청구항 19.

제 16 항의 필름을 함유하는 제조 물품.

청구항 20.

하나 이상의 표면에 제 16 항의 필름이 접착된 금속 물품.